ZUR
KENNTNIS DES NORMAL UND ISOPROPYLAMINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Von

HEINZ OHLE

aus Berlin.

Tag der Promotion: 20. Juli 1917.

Referenten:

Prof. Dr. E. Fischer.

Prof. Dr. S. Gabriel.

Druck von Arthur Scholem, Berlin SW., Beuthstr. 6.

I. Abkömmlinge des n-Propylamins.

Wenn im Propan C_3H_8 ein Wasserstoffatom durch die Aminogruppe ersetzt wird, entstehen 2 Isomere, das n-Propylamin (I) und das Isopropylamin (II)

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \cdot NH_2 \end{array} \quad (I) \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ CH \cdot NH_2 \\ CH_3 \end{array} \quad (II)$$

Tritt in diese Formeln ein weiterer einwertiger Substituent ein, der mit X bezeichnet werde, z. B. die Hydroxylgruppe oder Halogen, so erhält man folgende Verbindungsreihen:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot X \\ CH_2 \\ CH_2 \cdot NH_2 \end{array} \quad (III) \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ CH \cdot X \\ CH_2 \cdot NH_2 \end{array} \quad (IV)$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH \cdot NH_2 \\ CH_2X \end{array} \quad (V)$$

von denen (III) und (IV) aus dem normalen, (V) dagegen aus dem Isopropylamin hervorgehen. Während jene schon lange bekannt und in ihrem chemischen Verhalten gründlich studiert sind, ist über diese bis in die

neueste Zeit keine Angabe in der Literatur zu finden. Erst von kurzem wurde von S. Gabriel eine Darstellungsweise des Oxyisopropylamins veröffentlicht*).

Man gewinnt es aus dem Oxim des Acetols durch Reduktion mittels Natriumamalgams in schwach essigsaurer Lösung bei 0°. Allerdings liefert diese Methode nur bei Anwendung kleiner Mengen leidliche Ausbeuten, weil durch eine Nebenreaktion Ammoniak und Isopropylamin gebildet wird. Durch Benutzung anderer Reduktionsmittel (Zinkstaub und verdünnte Essigsäure, amalgamierte Zinkspäne und Essigsäure, Natriumamalgam und Aluminiumsulfat) erzielte ich entweder kein besseres oder überhaupt kein Resultat.

Herr Geheimrat Gabriel veranlaßte mich daher, nach einem anderen Verfahren zu suchen. Es lag nahe, Propanderivate heranzuziehen, die das reaktionsfähige Halogen am mittleren Kohlenstoffatom enthalten, und diese mit Ammoniak oder Phtalimidkalium zur Reaktion zu bringen. Zwei derartige Verbindungen:

$$\begin{array}{ll} CH_3 & \\ CH \cdot Cl & \text{(IX) und} \\ CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 & \end{array} \qquad \begin{array}{ll} CH_3 & \\ CH \cdot Cl & \text{(X)} \\ CH_2 \cdot OH & \end{array}$$

sind von Henry**) auf einem Wege dargestellt worden, dessen Stadien aus den folgenden Formeln VI—X ersichtlich sind. In diese Übersicht sind aus später zu entwickelnden Gründen außerdem die zu VIII bis X isomeren Formeln VIII a, IX a und X a = VII aufgenommen.

*) B. 49, 2121.
**) Z. 03. II, 486.

(VI)		(VII)
CH_2	H_2SO_4	CH_3
CH		CH OH
CH_2Cl		CH_2Cl
Sdp: 49°		127°

	(VIII)		(IX)		(X)
CH_3COOK		HCl		CH_3OH	
→	CH_3	→	CH_3	→	CH_3
	$CH \cdot OH$		$CH \cdot Cl$		$CH \cdot Cl$
	CH_2OCOCH_3		CH_2OCOCH_3		CH_2OH
	Sdp: 182—83°		152—53°		133°

VIII a	IX a	Xa = VII
CH_3	CH_3	CH_3
$CH \cdot OCOCH_3$	$CH \cdot OCOCH_3$	CH OH
CH_2OH	CH_2Cl	CH_2Cl
Sdp: ?	149—50°	127°

Als ich nun auf H e n r y s Verbindungen IX und X Phtalimidkalium einwirken ließ, entstanden Körper, welche zwar die erwartete Zusammensetzung, aber nicht die erwartete Konstitution

CH_3		CH_3
$CH \cdot N \cdot C_8H_4O_2$	(XI) resp.	$CH \cdot NC_8H_4O_2$ (XII)
CH_2OH		$CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$

sondern

CH_3 — CH_3
$CH \cdot OH$ (XI a) resp. $CH \cdot O \cdot COCH_3$
$CH_2NC_8H_4O_2$ — $CH_2NC_8H_4O_2$ (XII a)

aufwiesen, also nicht der Isopropylamin-, sondern der n-Propylaminreihe angehörten. Dies zeigte sich darin, daß die Verbindung von der Konstitution XI (Oxyisopropylphtalimid), aus Oxyisopropylaminund Phtalsäureanhydrid bereitet, bei 99—101° schmilzt, während die Verbindung XI a (β-Oxy-n-propylphtalimid) den Schmelzpunkt 89—90° aufweist (nicht 73°, wie Mendelssohn-Bartholdy*) angibt). Überdies gaben die aus Henrys Verbindungen IX und X erhaltenen Phtalylderivate bei der Spaltung mit Salzsäure nicht Oxyisopropylamin, sondern β-Oxy-n-propylamin.

Hiernach schien es geboten, die Konstitution der von Henry beschriebenen Verbindungen nicht durch

CH_3 — CH_3
$CH \cdot Cl$ (X) und $CH \cdot Cl$ (IX)
$CH_2 \cdot OH$ — $CH_2 \cdot O \cdot COCH_3$

sondern durch

CH_3 — CH_3
$CH \cdot OH$ (X a) und $CH \cdot O \cdot COCH_3$ (IX a)
CH_2Cl — CH_2Cl

auszudrücken.

*) B. 40, 4401.

Zur Beurteilung der Frage, inwieweit eine solche Umformulierung zulässig erscheint, ist es nötig, den oben geschilderten Weg zu überblicken, den Henry zur Gewinnung der fraglichen Verbindungen eingeschlagen hat. Die Konstitution der Verbindungen X und X a hat er dadurch erwiesen, daß er X zu α-Chlorpropionsäure, X a dagegen zu Chlornitrosoaceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH(NO)Cl$ und Chloressigsäure zu oxydieren vermochte.

Hiermit schien im Widerspruch zu stehen, daß nach meinen Beobachtungen bei der Einwirkung von Phthalimidkalium sowohl auf X wie auf X a dasselbe

β-Oxy-n-propylphtalimid
$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NC_8H_4O_2$

entstand; die Bildung aus X erfolgte allerdings erst bei wesentlich höherer Temperatur als aus X a und legte daher den Gedanken nahe, daß eine Zwischenreaktion stattfände etwa in dem Sinne, daß aus dem Chlorpropylalkohol X unter dem Einfluß des alkalischen Phtalimidkaliums zunächst HCl austritt unter Bildung von Propylenoxyd, und daß dieses Oxyd Phtalimid anlagert:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CHCl{-}HClCH_3 \cdot CH \\ \qquad \cdot \quad \rightarrow \quad \cdot >O; + HNC_8H_4O_2 \\ (X) \quad CH_2OH \qquad\quad CH_2 \\ \qquad \rightarrow CH_3 \cdot CH \cdot OH \quad (XI\,a) \\ \qquad\qquad \cdot \\ \qquad\qquad CH_2 \cdot NC_8H_4O_2 \end{array}$$

Diese Annahme hat sich bestätigt und, als ihre

Gültigkeit an anderen Oxyden geprüft wurde, zu einer allgemeinen Darstellung von Alkaminen geführt.

War hiermit der Übergang des 1-Qxy-2-Chlorpropans X in das Derivat XI a erklärt, so blieb es ungewiß, wie man den beobachteten Übergang des Acetylderivates $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2OCOCH_3$ (IX) (Sdp 152—3°) in die Phtalylverbindung $CH_3 \cdot CH(OAc)CH_2 \cdot NC_8H_4O_2$ XII a zu verstehen habe. Meiner Meinung nach erklärt sich die Anomalie dadurch, daß dem Acetylderivat IX das isomere IX a beigemischt ist, welches nur 3° niedriger siedet und normalerweise zu XII a führen muß. Die Verbindung IX a aber verdankt ihre Entstehung der Verbindung VIII a, deren Siedepunkt unbekannt ist, aber ebenfalls sehr nahe dem der Verbindung VIII liegen dürfte. Ich nahm also an, daß bei der Einwirkung des Kaliumacetats auf die Verbindung VII gleichzeitig die beiden Isomeren VIII und VIII a entstehen, und zwar ersteres durch direkte Substitution von $O \cdot COCH_3$ für Cl, letzteres in der Weise, daß sich unter dem Einfluß des Kaliumacetats aus VII zunächst Propylenoxyd abspaltet, und dieses die Elemente der freiwerdenden Essigsäure im Sinne der Gleichung

$$\begin{array}{lll} CH_3 \cdot CH & COCH_3 & CH_3 \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \\ \cdot > O + \cdot & = & \cdot \\ CH_2 & OH & CH_2 \cdot OH \end{array} \qquad \text{(VIII a)}$$

anlagert*). Daß beim Erhitzen von $CH_3CH(OH) \cdot CH_2Cl$ mit Kaliumacetat reichlich Propylenoxyd auftritt, war übrigens leicht nachzuweisen.

*) Analog entsteht Glykolmonoacetat aus Äthylenoxyd und Essigsäure.

In der Hoffnung, daß die Benzoylverbindungen im Gegensatz zu den flüssigen Acetylderivaten VIII, VIIIa resp. IX, IX a fest und kristallinisch und daher eventuell leichter in ihre Isomeren zerlegbar sein würden, habe ich 2-Oyx-1-Chlorpropan (VII) mit Kaliumbenzoat umgesetzt und in dem Produkt die OH-Gruppe gegen Br ausgetauscht. Aber auch diese Körper waren flüssig. Ihre Untersuchung ergab, daß sie reichlich die Verbindungen

$$CH_3 \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \qquad CH_3 \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$$
$$\cdot \qquad\qquad \text{resp.} \qquad\qquad \cdot$$
$$CH_2 \cdot OH \qquad\qquad CH_2 \cdot Br$$

enthalten, so daß also das Kaliumbenzoat gleich dem Kaliumacetat des 2-Oxy-1-Chlorpropan zunächst in HCl und Propylenoxyd spaltet und letzteres wie folgt Benzoesäure anlagert:

$$CH_3 \cdot CH \qquad CO \cdot C_6H_5 \qquad CH_3 \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$$
$$\cdot \; > O + \cdot \quad = \quad \cdot$$
$$CH_2 \qquad OH \qquad\qquad CH_2 \cdot \qquad OH$$

Ob gleichzeitig die isomeren Benzoylderivate vorhanden sind, wurde nicht untersucht.

Im folgenden sind die einzelnen Versuche beschrieben.

A. β-Chlorpropylalkohol und Phtalimidkalium.

0,8 g Chloralkohol und 1,6 g Phtalimidkalium werden innig gemischt und im Schießofen 2 Stunden auf 230° erhitzt. Das Reaktionsgemisch, das beim Anreiben mit Wasser nicht mehr alkalisch reagiert, wird mit trockenem Äther extrahiert. Beim Abkühlen kristalli-

siert ein Körper (0,4 g) in vierseitigen Prismen, der nach Umkristallisieren aus 35 ccm Ligroin bei 88—89° schmilzt. Es ist das

β-Oxypropylpthalimid

$CH_3CHOH\,CH_2N\,C_8H_4O_2$.

Die Analyse ergibt auf diese Formel stimmende Werte.

0,1523 g Subst. ergeben 0,3578 g CO_2 und 0,0742 g H_2O.

	Gef.	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_3$
C	64,09 %	64,39 %
H	5,42 %	5,37 %.

B. β-Chlorpropylacetat und Phtalimidkalium.

8 g einer bei 150—160° siedenden Fraktion des Chloracetats werden mit 11 g Phtalimidkalium gemischt und 2 Stunden im Kolben auf 170—180° erhitzt. Die bräunliche, honigartige Masse wird mit kochendem Wasser ausgezogen. Das zurückbleibende zähflüssige Öl erstarrt beim Erkalten kristallinisch. Ausbeute an Rohprodukt 12 g. Berechnet 14 g. Da es noch viel Phtalimid enthält, wird es in 80 ccm Schwefelkohlenstoff warm gelöst. Aus der filtrierten Lösung kristallisieren 4,5 g des reinen

Phtalimidoisopropylacetates

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \cdot \\ CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \\ \cdot \\ CH_2 \cdot NC_8H_4O_2 \end{array}$$

vom Schmelzpunkt 99—100° (fängt bei 96° an zu sintern).

Analyse: 0,1703 g Subst. liefern 0,3931 g CO_2 und 0,1022 g H_2O.

	Gef.	Ber. für $C_{13}H_{13}NO_4$
C	63,25 %	63,16 %
H	6,67 %	6,63 %.

Spaltung des Phtalimidoacetates.

8 g des Acetats werden mit 50 ccm 20%iger Salzsäure 4 Stunden unter Rückschluß gekocht. Nach dem Erkalten filtriert man von der ausgeschiedenen Phtalsäure ab und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade bis zum Sirup ein. Dieser wird zur Entfernung der letzten Reste der Phtalsäure mit 15 ccm Wasser aufgenommen und die filtrierte Lösung im Vakuum bei 100° zur völligen Trocknis gebracht. Der sirupöse Rückstand wird in 9 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung von Salmiak befreit und warm mit Aceton bis zur Trübung versetzt. Es scheiden sich würfelähnliche, sehr hygroskopische Kristalle des

β-Oxypropylaminchlorhydrates
$CH_2CHOH\,CH_2NH_2HCl$

aus, die bei 64° anfangen zu sintern und bei 72,5—74° schmelzen.

C. Darstellung des β-Oxy- und β-Chlorpropylaminchlorhydrates über das Benzoat.

I. 23,5 g des Chlorisopropylalkohols $CH_2\,CHOH\,CH_2\,Cl$ werden mit 40 g trockenem, feingepulvertem Kalium-

benzoat 4 Stunden im Schießofen auf 160° erhitzt. Es entsteht eine homogene, honigartige Masse, die in Äther gelöst und mit Wasser und etwas Kalilauge ausgeschüttelt wird. Man trennt die beiden Schichten, dampft die ätherische Lösung ein und trocknet das Öl im Vakuum bei 100°. Ausbeute 39 g anstatt 45 g.

Eine Probe davon wurde im Vakuum destilliert. Das Destillat erwies sich als halogenfrei, wollte aber selbst beim Stehen in einer Kältemischung nicht erstarren. Von einer Analyse wurde daher Abstand genommen. Es handelt sich, wie aus folgendem ersichtlich, um das

Oxyisoproylbenzoat

$$\begin{array}{l} CH_3CH\ OCO\ C_6H_5 \\ \quad / \\ CH_2OH \end{array}$$

Zur Weiterverarbeitung reicht das Rohprodukt aus.

II. Die 39 g Rohöl werden mit 117 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure versetzt, in der es sich glatt auflöst. Nach einigen Minuten trübt sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung feiner Öltröpfchen, und nach etwa einer halben Stunde hat sich die Ölschicht scharf von der Bromwasserstofflauge getrennt. Wie ein Parallelversuch erwies, ist es nicht nötig, die Mischung noch zu erwärmen. Es genügt, sie zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht stehen zu lassen. Nach Trennung der beiden Schichten schüttelt man das Öl mit Sodalösung bis zur Entfernung des von ihm gelösten Bromwasserstoffs und dann mit Äther, hebt das Extrakt ab und dampft es ein. Das im Vakuum bei 100° getrocknete, stark bromhaltige Öl, das offenbar

Bromisopropylbenzoat

$CH_3CH\ OCO\ C_6H_5$
CH_2Br

darstellt, ist für die nächste Operation rein genug. Ausbeute 43,5 g.

III. Dieses Produkt wird mit 35 g feingepulvertem Phtalimidkalium innig gemischt und im Ölbad 2 Stunden auf 160—170° gehalten. Es resultiert eine braune, zähe Masse, die beim Erkalten sofort fest wird. Zur Entfernung von Phtalimid und Bromkalium kocht man sie mit Wasser aus und kann die beim Erkalten kristallinisch erstarrende Substanz (53 g) aus der doppelten Menge absolutem Alkohol umkristallisieren. Ausbeute an reinem Präparat 32 g. Sie kristallisiert in Blättchen, die bei 115—116° schmelzen. Es liegt

Phtalimidoisopropylbenzoat

$CH_3CH(OCO\ C_6H_5)CH_2N\ C_8H_4O_2$

vor. Analyse:

0,1393 g Subst. ergeben 0,3562 g CO_2 und 0,0600 g H_2O
0,1605 g Subst. ergeben 6,5 ccm N bei 18° und 755 mm

	Gef.	Ber. für $C_{18}H_{15}NO_4$
C	69,71 %	69,90 %
H	4,79 %	4,85 %
N	4,68 %	4,53 %.

Die Ausbeute an Phtalimidobenzoat beläuft sich also auf 40% der Theorie bezogen auf Chlorisopropylalkohol.

IV. Spaltung des Phtalimidobenzoates.

a) 3 g desselben werden heiß in 12 ccm Alkohol gelöst und dann unter Schütteln abgekühlt, um die Substanz in recht feiner Verteilung zur Reaktion bringen zu können. Den Kristallbrei versetzt man unter Schütteln mit 3,8 ccm 2,87 n-alkoholischer Kalilauge, wobei Lösung eintritt. Diese wird auf dem Wasserbade zum Sirup eingedampft, der offenbar das Natriumsalz des Benzoesäureesters der β-Oxypropylphtalaminsäure enthält. Mit Wasser aufgenommen liefert er eine trübe Lösung, die mit Tierkohle geklärt wird und auf Zusatz von Salzsäure die freie Säure als Öl ausscheidet. Es verwandelte sich allmählich in eine halbfeste klebrige Masse, die keine Anzeichen einer Kristallisation erkennen ließ, und wurde daher nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser der Verseifung unterworfen. Selbst nach vierstündigem Kochen mit 10 ccm 20%iger Salzsäure war noch nicht alles gelöst. Der ölige Rückstand erstarrte aber jetzt beim Erkalten. Da er in Ammoniak nicht völlig löslich war, enthielt er augenscheinlich regenerierte Phtalimidoverbindung. Die von der abgeschiedenen Phtal- und Benzoesäure filtrierte Lösung wurde im Vakuum eingedampft, zur Entfernung der letzten Säureanteile nochmals mit wenig kaltem Wasser aufgenommen, filtriert und wiederum im Vakuum bei 50° zur Trocknis gebracht. Der partiell kristallisierende Sirup (0,4 g) wird in sehr wenig absolutem Alkohol gelöst und mit Essigester bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Reiben und Kühlen fällt ein Pulver rhombischer Tafeln aus. Es wird rasch filtriert, mit Essigester gewaschen und scharf über Schwefelsäure

getrocknet. Die Substanz fängt bei 70° an zu sintern und schmilzt bei 74—75°, ist also das salzsaure Salz des **β-Oxypropylamins,** was auch durch eine Analyse bestätigt wurde.

Chlorbestimmung:

0,2375 g brauchen 21 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$

Gef.	Ber. für $C_3H_{10}NO\,Cl$
Cl 31,39%	31,39%.

Weit bequemer gestaltet sich die Verseifung ohne vorherige Behandlung des Benzoates mit Alkali.

b) 15 g desselben werden mit je der 5 fachen Menge Eisessig und 20%iger Salzsäure unter Rückfluß über Nacht gekocht. Die Substanz ist in der Mischung schwer löslich und schmilzt daher, löst sich aber allmählich völlig auf. Nach dem Erkalten wird die mit Wasser verdünnte Lösung von Phtal- und Benzoesäure filtriert und eingedampft. Der wieder mit kaltem Wasser aufgenommene Rückstand wird filtriert und nochmals im Vakuum zur Trocknis gebracht. Den verbleibenden Sirup behandelt man wie beim vorigen Versuch. Ausbeute 4 g.

0,55 g des Chlorhydrates und 1 g Pikrinsäure löst man lauwarm in 5 ccm Natronlauge und 5 ccm Wasser. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu langen gelben Nadeln, die beim Stehen in der Mutterlauge allmählich in Pulver zerfallen. In der Wärme wird die Umsetzung nicht wesentlich beschleunigt, denn beim Abkühlen bilden sich zunächst immer wieder die typischen Kristalle des Natriumpikrats. Erst nach einigen Stunden sind alle Nadeln in ein Pulver kurzer derber Prismen

und quadratischer Tafeln verwandelt. Sie zeigen den Smp. 177—178°.

Wie die Analyse ergab, ist es ein Doppelsalz bestehend aus 1 Mol. β-Oxypropylaminpikrat und 1 Mol. Natriumpikrat, entsprechend der Bruttoformel

$$C_{15}H_{14}N_7O_{15}Na.$$

Zur Analyse wurde die Substanz 2 Stunden bei milder Wärme getrocknet.

0,1530 g Subst. ergeben 0,1776 g CO_2 und 0,0385 g H_2O
0,4426 g Subst. ergeben 0,0428 g NaCl

	Gef.	Ber. für $C_{15}H_{14}N_7O_{15}Na$
C	31,66 %	32,43 %
H	2,8 %	2,52 %
Na	3,81 %	4,14 %.

c) 32 g des sorgfältig gepulverten Phtalimidobenzoats werden mit je 64 ccm Eisessig und rauchender Salzsäure im Rohr zunächst auf 100° vorgewärmt, vorsichtig durchgeschüttelt und dann im Schießofen auf 160° erhitzt*). Die klare Lösung wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, wobei Phtal- und Benzoesäure ausfallen und dann wie beim vorigen Versuch 2 mal im Vakuum eingedampft. Es bleiben 11 g einer kristallinischen Masse zurück, die in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst werden. Man filtriert heiß und versetzt vorsichtig mit dem mehrfachen Volumen Aceton. Beim Abkühlen scheidet sich ein zartes Kristallpulver aus,

*) Beim Einlegen in den Ofen ist darauf zu achten, daß sich die Substanz nicht am Ende des Rohres ansammelt, da sonst ein Teil unangegriffen bleibt.

das rasch abgesogen, mit Aceton gewaschen und bei 100° getrocknet wurde. Ausbeute 4,6 g. Aus der Mutterlauge ließen sich durch Einengen noch 2,7 g gewinnen. Die Gesamtausbeute beträgt also 66% der Theorie. Nochmals in Alkohol gelöst und mit Aceton gefällt, zeigte die Substanz den Smp. 183,5—186°. Wie die Analyse ergab, liegt das

Chlorhydrat des β-Chlorpropylamins

$CH_3CHCl\,CH_2NH_2HCl$

vor. Es ist weniger hygroskopisch als die entsprechende Oxyverbindung.

Chlorbestimmung:

0,1334 g Substanz und 0,5 g $AgNO_3$ werden in Wasser gelöst und mit einigen ccm konz. Salpetersäure über 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Es schied sich 0,1476 g AgCl aus.

	Gef.	Ber. für $C_3H_9NCl_2$
Cl	27,35 %	54,63 %.

Das zweite Halogen ist also so fest an dem Kohlenstoff gebunden, daß es durch längeres Erwärmen mit konz. Salpetersäure nicht freigemacht wird.

Eine Bestimmung nach Carius ergab folgende Werte:

0,1378 g Subst. geben 0,3001 g AgCl

	Gef.	Ber. für $C_3H_9N\,Cl_2$
Cl	53,83 %	54,63 %.

Die schlechte Übereinstimmung ist der großen Hygroskopizität des Salzes zuzuschreiben.

Versetzt man 0,2 g des Chlorhydrates lauwarm mit 5 ccm 0,2 fach n-Natriumpikratlösung, so scheiden sich sehr bald rhombische Tafeln oder kochsalzähnliche Kristalle aus, die bei 154—157° schmelzen und das Pikrat der Base darstellen. Löst man 0,25 g desselben Chlorhydrates in 4 ccm 5% iger Platinchloridlösung auf und läßt die Lösung im Vakuum eindampfen, so hinterbleiben lange gelbe Nadeln, die auf Ton gestrichen und mit wenig Wasser gewaschen werden. Bei 100° getrocknet, zeigen sie den Zersetzungspunkt 221—225°. Es ist das Platinsalz des Amins

$$(CH_3CHCl\,CH_2NH_2HCl)_2PtCl_4$$

Platinbestimmung:

0,2286 g Subst. geben 0,0745 g Pt.

Gef.	Ber. für $C_6H_{18}N_2Cl_8Pt$
Pt 33,51 %	33,43 %.

D. Darstellung von β-Oxypropylphtalimid.

1. Aus β-Oxypropylamin und Phtalsäureanhydrid. 2,2 g der salzsauren Base, werden in 8,2 ccm 2,45 n-alkoholischer Kalilauge*) gelöst. Zu der vom Kaliumchlorid filtrierten Lösung gibt man 3 g Phtalsäureanhydrid und erhitzt den nach Vertreiben des Alkohols zurückbleibenden Sirup im Äthylbenzoatbad bis zum Aufhören der Wasserdampfentwicklung. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Erkalten kristallinisch. Auch

*) Erhitzt man das salzsaure β-Oxypropylamin mit Phtalsäureanhydrid, so erhält man ein Produkt vom Sdp. 89—90°, das jedoch chlorhaltig ist.

ohne vorherige Destillation im Vakuum liefert es aus Ligroin Blättchen, die unter vorhergehender Sinterung bei 89—90° schmelzen.

2. Aus Chlorisopropylalkohol und Phtalimidkalium. Die beiden Komponenten werden im Verhältnis 1,8 : 3 g gut miteinander gemischt und im Rohr 3 Stunden lang Cumoldampftemperatur ausgesetzt. Nach Auskochen mit Wasser extrahiert man das sirupöse Reaktionsprodukt mit Äther. Nach dem Verdunsten desselben bleibt ein Sirup zurück, der sich auf dem Wasserbade allmählich mit Nädelchen durchsetzt; er ist also nicht einheitlich. Beim Erkalten erstarrt er völlig (1,5 g). Aus einer Lösung in 2 ccm heißem Essigester scheidet sich beim Erkalten eine geringe Menge eines feinen Kristallpulvers aus. Nachdem es in der Mutterlauge über Nacht gestanden hat, wird es auf Ton gestrichen und nochmals aus viel Petroläther umkristallisiert. Es schmilzt unter vorhergehender Sinterung bei 89°, ist also, auch nach der Mischprobe, mit dem vorigen identisch.

E. Darstellung von β-Chlorpropylphtalimid.

1. Aus β-Chlorpropylaminchlorhydrat und Phthalsäureanhydrid.

Erhitzt man 0,5 g der salzsauren Base mit derselben Menge Phtalsäureanhydrid im Äthylbenzoatbad, so tritt sofort unter Schäumen Wasser- und Salzsäureabspaltung ein, die nach etwa 20 Minuten beendet ist. Die beim Erkalten kristallinisch erstarrende Masse wird in 2,5 ccm gewöhnlichen Alkohol gelöst, aus dem es in flachen Nadeln vom Smp. 100—102° anschießt.

Chlorbestimmung:

0,1314 g ergeben 0,0844 g AgCl.

Gef.	Ber. für $C_{11}H_{10}NO_2Cl$
Cl 15,88 %	15,88 %.

2. Aus β-Oxypropylphthalimid und Phosphorpentachlorid.

Die zu diesem Versuch verwendete Phtalimidoverbindung war über das entsprechende β-Brompropylphtalimid aus Allylphtalimid gewonnen worden. Die beiden Komponenten werden in fein gepulvertem Zustand im Verhältnis 2,5 : 3 g gemischt. Die Masse erwärmt sich, und unter Schäumen tritt Verflüssigung ein. Zur Beendigung der Reaktion erwärmt man noch einige Minuten auf dem Wasserbade. In Wasser gegossen erstarrt die Masse bald kristallinisch und läßt sich aus 7,5 ccm gewöhnlichem Alkohol umkristallisieren. Die Substanz bildet lange seidenglänzende Nadeln, die im kalten Alkohol mäßig löslich sind und bei 99—100,5° schmelzen.

Spaltung des β-Chlorpropylphtalimids.

Man erhitzt 1,5 g der unter 3 dargestellten Substanz mit je der dreifachen Menge Eisessig und rauchender Salzsäure im Rohr 7 Stunden auf 130—140°. Die erkaltete und verdünnte Lösung behandelte ich wie unter C, 4 c) angegeben.

Die Kristalle schmelzen bei 175—180° und geben dasselbe Pikrat wie das unter obiger Ziffer beschriebene Präparat.

F. β-Brompropylphtalimid und Kaliumbenzoat.

0,7 g der aus Allylphtalimid und Bromwasserstoffsäure bereiteten Substanz werden mit 0,4 g trockenen Kaliumbenzoats gemischt und 3 Stunden im Äthylbenzoatbad erhitzt. Man kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser aus, wobei sich ein Öl zu Boden senkt, das beim Erkalten nur schwer erstarrt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig absolutem Alkohol schmelzen die Kristallblättchen bei 112—115° und erweisen sich nach der Mischprobe identisch mit dem **Phtalimidoisopropylbenzoat** von D III.

G. β-Brompropylphtalimid und Kaliumacetat.

Die beiden Komponenten werden im Verhältnis 1,4: 0,6 g 2 Stunden im Äthylbenzoatbad erhitzt. Die sirupöse Masse, die beim Erkalten völlig fest wird, kocht man zur Entfernung von Bromkalium mit Wasser aus. Sie kristallisiert aus wenig Alkohol in kurzen, derben Prismen vom Smp. 148,5—149° und ist nach Smp. und Mischprobe identisch mit

Propenylphtalimid

$CH_3 \cdot CH : CH\,N\,C_8H_4O_2$.

II. Abkömmlinge des Isopropylamins.

Ich blieb zur Darstellung des Oxyisopropylamins auf die alte Methode*) angewiesen, die ich nach einigen Abänderungen folgendermaßen ausführte: In einer Lösung

*) S. Gabriel, B. 49, 2121 (1916).

von 3,6 g Oxim in 100 ccm Wasser trägt man unter Eiskühlung und Turbinieren der Flüssigkeit 130—150 g 4%igesNatriumamalgam in etwa haselnußgroßen Stücken portionsweise ein. Verwendet man es in geringer Korngröße, so steigert sich der Verbrauch an Amalgam beträchtlich. Während des Eintragens läßt man ein Gemisch von 1 Teil Essigsäure und 2 Teilen Wasser langsam eintropfen in der Weise, daß die Flüssigkeit stets schwach sauer bleibt. Nach 1—1½ Stunden ist die Reduktion beendet, wovon man sich durch das Verhalten einer Probe gegenüber Fehlingscher Lösung vergewissert. Die wässerige Lösung wird vom Quecksilber getrennt und mit 12 ccm 33%iger Kalilauge versetzt. Nachdem durch gewöhnliche Destillation Ammoniak und Isopropylamin entfernt sind, bläst man die auf $^2/_3$ ihres ursprünglichen Volumens eingeengte Lösung bis zur neutralen Reaktion des Destillates mit Wasserdampf ab. Der Kolben befindet sich dabei in einem Ölbade von 120—125°. Es ist darauf zu achten, daß die Lösung nicht zu konzentriert wird, da bei höherer Temperatur Ammoniak abgespalten wird. Der Vorlauf (NH_3 + Isopropylamin) verbraucht in der Regel 8—9 ccm n-Salzsäure, während die Hauptmenge durchschnittlich 20 ccm erfordert. Der Theorie entsprechen 40 ccm. Das Destillat wird auf dem Wasserbade eingedampft und der Sirup durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Aceton gereinigt.

Bromisopropylaminbromhydrat und Rhodankalium.

0,4 g des Bromhydrates werden mit 10 ccm einer 2%igen Kaliumrhodanidlösung auf dem Wasserbade unter wiederholtem Wasserzusatz eingedampft, bis

nach etwa 4 Stunden die Rhodanreaktion verschwunden ist. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Erkalten zu einer krümeligen Kristallmasse. Diese wird mit absolutem Alkohol ausgezogen und die vom Kaliumbromid filtrierte Lösung heiß mit Äther bis zur Trübung versetzt. In der Kälte scheiden sich lange gestreifte Nadeln ab, die zu Drusen vereinigt sind und den Smp. 128,5—129° zeigen. Es liegt das

Bromhydrat des α-Methyl-μ-aminothiazolins

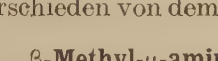
vor.

Analyse:

0,1795 g Subst.	geben	0,1718 g AgBr.
Gef.		Ber. für $C_4H_9N_2SBr$
Cl 40,72 %		40,62 %.

Es ist verschieden von dem Bromhydrat des isomeren

β-Methyl-μ-aminothiazolins*)



das in kristallisierter Form bisher nicht erhalten werden konnte. Die Reaktion hat sich also im Sinne folgender Gleichung vollzogen:

Das in kaltem Wasser schwer lösliche Pikrat schmilzt

*) Ph. Hirsch B. 23, 965.

unter Zersetzung bei 241°, während das Isomere den Smp. 199—200° aufweist*).

Analyse des Pikrates:

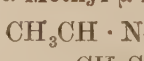
0,1946 g Subst. geben 0,2438 g CO_2 und 0,0585 g H_2O.

	Gef.	Ber. für $C_{10}H_{11}N_5O_7S$
C	34,17 %	34,78 %
H	3,36 %	3,19 %.

Bromisopropylaminbromhydrat und Schwefelkohlenstoff.

Gibt man zur Lösung von 1 g des Bromhydrates in wenig Wasser 10 ccm 33%iger Kalilauge unter Eiskühlung hinzu und löst das abgeschiedene Öl in Äther auf, so geht die Anlagerung von Schwefelkohlenstoff glatt unter schwacher Erwärmung vor sich. Durch Zusatz von 2,5 ccm n-Natronlauge neutralisiert man den bei der Reaktion abgespaltenen Bromwasserstoff, hebt die ätherische Schicht ab und verdunstet durch gelindes Erwärmen den Äther und den überschüssigen Schwefelkohlenstoff. Das zurückbleibende Öl erstarrt kristallinisch. Nachdem durch Waschen mit Wasser das Bromnatrium entfernt ist, wird es auf Ton getrocknet und aus 1 ccm gewöhnlichem Alkohol umkristallisiert. Es bildet rhombische Blätter und Nadeln, die bei 99—99,5° schmelzen. Es ist das

α-Methyl-μ-merkaptothiazolin



*) B. 23, 965.

Analyse:

0,1364 g Subst. geben 0,4891 g $BaSO_4$.

	Gef.	Ber. für $C_4H_7NS_2$
S	49,1 %	48,12 %.

Es ist verschieden von dem **β-Methyl-μ-merkapto-thiazolin** von Ph. Hirsch*)

$$\begin{matrix} CH_3CH \cdot S \\ CH_2N \end{matrix} \diagdown\!\!\!\diagup C \cdot SH$$

das bei 94—94,5° schmilzt. Die Mischprobe beider schmilzt unter 80°.

Oxyisopropylamin und Phtalsäureanhydrid.

Zu der aus 0,45 g des Chlorhydrates durch 4,5 ccm 2%iger Natriummethylatlösung in Freiheit gesetzten Base fügt man nach Filtration von Kochsalz 0,6 g gepulvertes Phthalsäureanhydrid hinzu und erhitzt nach dem Verdunsten des Alkohols die Masse im Cumolbad etwa ½ Stunde. Der durch etwas Kochsalz getrübte Sirup erstarrt beim Erkalten kristallinisch. Die Substanz wird im Vakuum destilliert und schießt aus Essigester in sechsseitigen gestreckten Blättchen an, die zu Drusen vereinigt sind. Smp. 99—101°. Es ist

Oxyisopropylphtalimid

$$\begin{matrix} CH_3CH \cdot N \cdot C_8H_4O_2 \\ CH_2OH \end{matrix}$$

Analyse:

Die Substanz wurde 5 Stunden bei milder Wärme

*) B. 23, 967.

getrocknet. 0,2053 g Subst. geben 0,4824 g CO_2 und 0,0975 g H_2O.

	Gef.	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_3$
C	64,04 %	64,39 %
H	5,31 %	5,36 %.

Verwendet man zu dieser Reaktion statt der freien Base das Chlorhydrat, so tritt wie bei der β-Verbindung eine Nebenreaktion ein, indem der abgespaltene Chlorwasserstoff die Hydroxylgruppe zum Teil verdrängt. Man erhält ein zähes Harz, das in der Kälte nicht erstarrt und stark halogenhaltig ist.

Darstellung von Chlorisopropylphtalimid.

1 g des Oxyisopropylphtalimids wird mit 1.1 g Phosphorpentachlorid gemischt und auf dem Wasserbade erwärmt. Unter Schäumen tritt alsbald Verflüssigung ein. Nach 10 Minuten gießt man das Öl in Wasser, worin es in kurzer Zeit fest wird. Nach gründlichem Waschen destilliert man im Vakuum, wobei es farblos übergeht und schnell zu einer harten Kristallmasse erstarrt. Aus wenig warmem Ligroin kristallisiert es in Blättchen und Platten vom Smp. 56—58°.

Analyse:

0,1488 g Subst. geben 0,0912 g AgCl.

	Gef.	Ber. für $C_{11}H_{10}NO_2Cl$
Cl	15,15 %	15,88 %.

Darstellung von Bromisopropylphtalimid.

Während das β-Oxypropylphtalimid bereits beim Stehen mit rauchender Bromwasserstoffsäure sich zu

der Bromverbindung umsetzt, führt dieser Weg beim Isopropylderivat nicht zum Ziel. Dagegen gelingt die Bromierung mit Phosphorpentabromid. Die beiden Komponenten werden im Verhältnis 1:2,5 g auf dem Wasserbade erwärmt. Unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung verflüssigt sich die Masse, wird nach 5 Minuten in Wasser gegossen und mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten des Extraktes bleibt ein beim Reiben erstarrendes Öl zurück, das aus Petroläther umkristallisiert flache Tafeln vom Smp. 59—60° bildet.

Analyse:

0,1771 g Subst. geben 0,1228 g AgBr.

Gef.	Ber. für $C_{11}H_{10}NO_2Br$
Br 29,49 %	29,85 %.

III. Umwandlung des Brom-n-propylamins in Abkömmlinge des Isopropylamins.

Untersuchungen W. Markwalds und seiner Schüler haben dargetan, daß die aus Bromäthylamin durch Abspaltung von Bromwasserstoff hervorgehende Base C_2H_5N trotz ihrer großen Neigung, additionelle Verbindungen einzugehen, nicht ungesättigt (Vinylamin $CH_2 \cdot CH \cdot NH_2$) ist, sondern als Äthylenimin

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \cdot \quad >NH \\ CH_2 \end{matrix}$$

angesprochen werden muß.

Trifft diese Auffassung auch für die auf dem ent-

sprechenden Wege erhältlichen Homologen zu, so müßte dem von Gabriel und v. Hirsch aus β-Brompropylamin $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH_2$ dargestellten Isoallylamin $CH_3 \cdot CH : CH \cdot NH_2$ die Konstitution

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \\ CH_2 \end{matrix} > NH$$

(Propylenimin) zugeschrieben werden.

Eine Stütze für die neue cyklische Formel wäre erbracht, wenn sich feststellen ließe, daß aus Bromisopropylamin (II) durch Bromwasserstoffabgabe dieselbe Base hervorginge wie aus β-Brompropylamin (I)

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CHBr & -HBr & CH_3 \cdot CH & & -HBr & CH_3 \cdot CH \cdot NH_2 \\ \cdot & \rightarrow & \cdot & > NH & \leftarrow & \cdot \\ (I)\ CH_2NH_2 & & CH_2 & & & CH_2Br \quad (II) \end{matrix}$$

Bei meinen Versuchen fand ich zunächst, daß freies Bromisopropylamin (II) gleich seinem Isomeren beim gelinden Erwärmen (50°) seiner wässerigen Lösung neutral wird, und daß diese Lösungen nach dem Ansäuern anscheinend dasselbe feuerrote Jodwismutdoppelsalz $Bi_2J_6 \cdot 3[C_3H_7N \cdot HJ]$ in sechsseitigen Blättchen geben, welches von Gabriel und v. Hirsch über das β-Brompropylamin erhalten worden ist. Aber als ich die Base freimachte, mit Dampf abblies und nun mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure eindampfte, entstand auf Zusatz von Natriumpikrat nicht das bei 154° schmelzende β-Brompropylaminpikrat, sondern das bei 147—148° schmelzende Bromisopropylaminpikrat. Demnach schienen die durch Bromwasserstoffabspaltung erhaltenen Basen verschieden, da jede durch Wiederanlagerung von Bromwasserstoff das ursprüng-

liche bromierte Amin zurücklieferte, von dem ich ausgegangen war.

Eine sorgfältige Wiederholung der älteren Versuche zeigte jedoch, daß aus beiden bromierten Aminen auf dem angedeuteten Wge über die halogenfreie Base nur ein bromiertes Amin entsteht und zwar das Bromisopropylamin. Hiernach ist es höchstwahrscheinlich, daß die halogenfreie Base aus beiden bromierten Aminen identisch und mithin als Propylenimin aufzufassen ist. Die Addition von Bromwasserstoff an Propylenimin vollzieht sich also nach dem Schema:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \\ CH_2 \end{matrix} > NH + HBr = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot NH_2 \\ CH_2 \cdot Br \end{matrix}$$

Die früheren Angaben von Gabriel und v. Hirsch, nach denen das aus dem Isoallylamin (Propylenimin) durch Anlagerung von Bromwasserstoff bzw. Chlorwasserstoff erhältliche halogenisierte Amin vom Smp. 154° bzw. 158° bilden soll, sind irrtümlich, wie überdies an einem noch vorhandenen Originalpräparat festgestellt werden konnte.

Die Vergleichung des Verhaltens der beiden bromierten Amine gestaltete sich wie folgt:

Da das Salz $CH_3 \cdot CH \cdot Br \cdot CH_2NH_2 \cdot HBr$ nur schwer, das Salz $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2Br \cdot HBr$ nur unter sehr großen Verlusten durch Kristallisation gereinigt werden kann, verwandelte ich sie durch lauwarmes $^1/_5$ n-Natriumpikrat zunächst in die wohlcharakterisierten Pikrate, die bei 154—155° resp. 147 bis 148° schmelzen. Sie wurden dann jedes für sich folgendermaßen behandelt: 0,75 g Pikrat werden mit 20 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge unter Schütteln bei 50° ge-

löst und solange auf dieser Temperatur erhalten, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist, wozu ungefähr 10—15 Minuten gehören. Dann kühlt man mit Eiswasser und tröpfelt Salzsäure ein, solange Pikrinsäure ausfällt. Die abfiltrierte Flüssigkeit versetzt man mit Jodwismutkaliumlösung, solange noch beim Reiben das zinnoberrote Jodwismutsalz (meist sechseckige Blättchen oder Pyramiden) sich abscheidet. Das abfiltrierte Doppelsalz destilliert man mit verdünnter Kalilauge und dampft das erste, stark alkalisch reagierende Destillat (D) (ca. 4 ccm) mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade völlig ein. Der hinterbleibende Sirup (A) erstarrt im Exsikator und gibt, gleichgültig von welchem der beiden Pikrate man ausgegangen war, mit Natriumpikrat das bei 147—148° schmelzende **Bromisopropylaminpikrat.**

Im Sirup (A) müßte also das Bromisopropylaminbromhydrat vorliegen. Dies ließ sich ferner beweisen, indem man ihn durch Rhodankalium in 2-Amino-4-methylthiazolin überführte, dessen Bromhydrat bei 128,5—129° resp. Pikrat bei ca. 241° schmilzt. Man darf annehmen, daß sich die Anlagerung des Chlorwasserstoffes analog derjenigen des Bromwasserstoffs an das Propylenimin vollziehen, also zum

Chlorisopropylamin

$CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2Cl$

führen wird. Das auf diesem Wege erhaltene Halogenamin ist von Gabriel und v. Hirsch als Pikrat vom Smp. 158° beschrieben worden. Eine mit dem Originalpräparat wiederholte Schmelzpunktsbestimmung ergab dagegen 145—146° und zeigte nur eine

geringe Depression, als es mit einem neubereiteten Präparate gemischt war, das man durch Eindampfen des Destillates (D) (s. o.) mit überschüssiger Salzsäure und Fällung mit Natriumpikrat hergestellt hatte, während eine Beimischung von β-Chlorpropylaminpikrat*) den Schmelzpunkt wesentlich erniedrigte.

Ferner muß wie die Chlor- und Bromverbindung so auch die durch Anlagerung von **Jod**wasserstoff entstandene Verbindung umformuliert werden zu

Jodisopropylamin

$CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2J$,

deren Jodhydrat bei 150° schmilzt.

Schließlich muß, wenn die Anlagerung der Schwefligsäure an Propylenimin (Isoallylamin) analog derjenigen des Halogenwasserstoffs verlief, nicht **1-Aminopropan-2-sulfosäure** = **β-Methyltamin**

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \\ CH_2 \end{matrix} > NH + \begin{matrix} SO_3H \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot SO_3H \\ CH_2NH_2 \end{matrix}$$

sondern **2-Aminopropan-1-sulfosäure** = **α-Methyltanrin**

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \\ CH_2 \end{matrix} > NH + \begin{matrix} H \\ SO_3H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot NH_2 \\ CH_2 \cdot SO_3H \end{matrix}$$

entstanden sein. Gabriel und v. Hirsch nahmen an, daß β-Methyltanrin entstanden wäre, dessen Schmelzpunkt damals noch unbekannt war. Inzwischen haben Gabriel und Colman*) festgestellt, daß er bei 290—293° liegt. Es zeigte sich nun, daß die aus Propylenimin erhältliche Sulfosäure wesentlich höher, näm-

*) Smp. 154—155,5°.

*) B. 39, 2891.

lich nach vorheriger Schwärzung bei ca. 323° unter Schäumen schmilzt, und eine Mischprobe bereits von 265° an. Während ferner die ältere Verbindung in rhombischen Blättchen anschießt, stellt die höherschmelzende oktaederähnliche resp. kurze säulenförmige Kristalle dar, ist also vom ersteren verschieden und daher als

2-Aminopropan-1-sulfosäure

aufzufassen.

Lebenslauf.

Ich, Heinz Karl Ohle, kam am 4. März 1894 als Sohn des Kaufmanns Carl Ohle und seiner Ehefrau Martha, geb. Döring, in der Reichshauptstadt zur Welt. Mit etwa 6½ Jahren wurde ich in die Vorschule des Kaiser-Wilhelm-Realgymnasiums zu Berlin aufgenommen und ging nach Absolvierung derselben auf das Realgymnasium über. Michaelis 1909 erwarb ich daselbst die Berechtigung zum Einjährig-Freiwilligen Dienst und bestand 3 Jahre später die Reifeprüfung. Einer schon früh erwachten Neigung folgend, wandte ich mich nun dem Studium der Naturwissenschaften an der hiesigen Universität zu. Bald nahm mich die Chemie vorherrschend in Anspruch, und im Laufe des 3. und zu Beginn des 4. Semesters konnte ich die Verbandsprüfungen ablegen. Gegen Ende desselben Semesters begann ich auch meine erste wissenschaftliche Arbeit unter Leitung von Herrn Dr. Helferich, die aber nicht weit über die Vorarbeiten hinausgelangte. Denn bei Ausbruch des Krieges brach ich sofort mein Studium ab und trat als Kriegsfreiwilliger in das Königin-Augusta-Garde-Grenadierregiment No. 4 ein. Nach kurzer Ausbildung rückte ich mit dem neuformierten Reserve-Infanterie-Regiment 202 ins Feld, bei dem ich mit einer kleinen Unterbrechung alle Kämpfe mitmachte, bis ich am 28. Mai 1915 an der heiß umstrittenen Lorettohöhe durch einen Granatsplitter am rechten Oberarm schwer verwundet wurde. Die Verletzung hatte eine Lähmung des ganzen rechten Armes zur Folge, da drei Nervenstränge schwer beschädigt und die Schlagader zerrissen war. Aber dank einer erfolgreichen Nervenoperation ist im Laufe der Zeit eine ganz bedeutende Besserung eingetreten. Einem hiesigen Lazarette überwiesen,

nahm ich zu Beginn des vorigen Jahres mein Studium wieder auf und konnte bereits im Sommersemester 1916 als Assistent von Herrn Geheimrat Gabriel eine neue Doktorarbeit anfangen. Nach meiner Entlassung aus dem Militärdienst wurde mir das an der Lorettohöhe verdiente Eiserne Kreuz II. Klasse verliehen.

Während meines Studiums hörte ich die Vorlesungen der Herren Professoren: Gabriel, Diels, Nernst, Wichelhaus, Rubens, Liebisch, Riehl, Lehman-Filhés, Knoblauch, F. E. Schulze, Hertwig und Brauer und arbeitete experimentell am I. Chemischen Institut der Universität.

Herrn Geheimrat Gabriel bin ich für seine wohlwollende Unterstützung zu tiefstem Danke verpflichtet.

Heinz Ohle.